

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 399 079
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89109499.7

51

Int. Cl.⁵: **D21H 19/32, D21H 19/62**

22

Anmeldetag: 26.05.89

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.11.90 Patentblatt 90/48

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71

Anmelder: **KÄMMERER GMBH**
Römereschstrasse 33
D-4500 Osnabrück(DE)

72

Erfinder: **Reinhardt, Bernd, Dr.-Ing**
Bohnenkampstrasse 24
D-4500 Osnabrück(DE)
Erfinder: **Frilund, Leif, Dipl.-Ing.**
Kurt-Schuhmacher-Strasse 43
D-4512 Wallenhorst(DE)
Erfinder: **Viehmeyer, Volker**
Albert-Schweitzer-Strasse 5
D-4500 Osnabrück(DE)

74

Vertreter: **Rücker, Wolfgang, Dipl.-Chem.**
Alte Dorfstrasse 16
D-3160 Lehrte OT Arpke(DE)

54

Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von Trennrohpapieren.

57

Beschrieben wird ein Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von Trennrohpapieren durch Zusatz verschiedener Organosiloxane oder Organopolysiloxane mit mindestens 3 Silizium-gebundenen Wasserstoffatomen je Molekül in Anteilen von ca. 5 bis 10% (fest gerechnet) zu üblichen Oberflächenpräparationen für Trennrohpapier, wodurch eine wesentliche Beschleunigung der Vernetzung für die nachfolgende Beschichtung mit lösungsmittelhaltigen oder lösungsmittelfreien additionsvernetzenden Silikonsystemen erreicht wird.

EP 0 399 079 A1

Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von Trennrohpapieren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenmodifikation von Trennrohpapieren durch Zusatz von organischem Silitium als Primerstrich bei der Papierherstellung.

Es ist bekannt, daß spezielle Silikonpolymere hervorragende Trenneigenschaften gegenüber klebrigen Stoffen, z.B. Haftklebstoffen besitzen. Diese Silikonpolymere werden z.B. in Mengen von 0,3 g/m bis 3 g/m (festgerechnet), meist nur in Mengen von 0,5 g/m bis 1,0 g/m auf das Beschichtungsrohpapier als Trägermaterial aufgebracht, um dem Papier abhäsive Eigenschaften zu verleihen. Als Beschichtungsrohpa-

piere werden zu ca. 50% hochsatinierte Natronkraftpapiere, daneben aber auch noch eine Vielzahl anderer Papiere verwendet ("Das Papier" (1985), Nr. 10 A, S. V 92 - V 96).

Die als dünner Film auf das Trägerpapier aufgebrachten Silikonpolymere können

- 10 - Lösungsmittelsilikone,
- Dispersionssilikone (wässrige Emulsionen oder
- lösungsmittelfreie Silikone sein, deren Polymerisation durch
- Wärme,
- UV-Strahlung oder
- 15 - Elektronenstrahlung

erfolgen kann.

Bis auf wenige Ausnahmen werden aber heute noch thermisch versetzende Systeme verwendet.

Je nach Wahl des thermisch vernetzenden Systems läuft dabei eine

- Kondensationspolymerisation oder eine
- 20 - Additionspolymerisation

ab.

Aufgrund kürzester Aushärtezeiten werden heute Trennrohpapiere vorwiegend mit additionsvernetzen-

den Siliconsystemen beschichtet, wobei kettenförmige Polymere mit Vinylendgruppen durch Reaktion mit Wasserstoffsiloxanen unter Temperatureinwirkung und in Gegenwart von vorwiegend Platinkatalysatoren

25 vernetzt werden (s. "Adhäsion" (1973), Nr.7).

Die Polyaddition benötigt jedoch relativ hohe Mindesttemperaturen als sogenannte Anspringtemperatu-

ren. Aus wirtschaftlichen Erwägungen wird diese Mindesttemperatur oft weit überschritten, um zu kürzeren Vernetzungszeiten (entspricht höheren Beschichtungsgeschwindigkeiten) zu gelangen.

Übliche Verarbeitungstemperaturen bei der Konvektionstrocknung sind deshalb

- 30 ca. 180 °C bei lösungsmittelhaltigen Siliconsystemen,
- ca. 120 °C bis 150 °C bei wässrigen Siliconsystemen (Emulsionen) und
- ca. 150 °C bei lösungsmittelfreien Siliconsystemen.

Die Aushärtegeschwindigkeit beträgt dann je nach Art des verwendeten Siliconsystems (einschließlich Additive) und des einwirkenden Temperaturniveaus zwischen 2 und 25 Sekunden

35 Daraus ergeben sich industriell zu realisierende Beschichtungsgeschwindigkeiten zwischen 150m/min bis 300m/min.

Die Polyaddition kann außerdem bereits durch geringe Anteile inhibierender Bestandteile im Papier gestört werden. Diese sogenannten "Katalisatorgifte" können zur Verzögerung oder im extremen Fall zur Verhinderung der Vernetzungsreaktion führen (s. "Allgemeine Papierrundschau" (1986), Nr. 14, S. 367-368).

40 Ebenso wird durch längere Lagerung der Siliconsysteme vor ihrer Verwendung die Vernetzungszeit erhöht. Bei extrem glatten Papieroberflächen können außerdem aufgrund ungünstiger Grenzflächenspannungen zwischen Papier und Siliconsystemen Verlaufsstörungen und Haftungsschwierigkeiten auftreten (s. "Papier- und Kunststoffverarbeiter" (1972), Nr. 17, S. 30).

Im allgemeinen wird die Beschichtung von Trennrohpapier mit den verschiedenen Silikonpolymeren auf

- 45 separaten Anlagen durchgeführt. Das erklärt sich vor allem aus den hohen Anforderungen an die Oberflächengüte des Trägermaterials vor der Silikonbeschichtung, insbesondere geringe Mikrorauheit, hohe Lösungsmitteldichtigkeit und gleichmäßige Dicke in Längs- und Querrichtung der Papierbahn. Deshalb wird der größte Anteil aller Rohpapiere in einem separaten Superkalander nachgeglättet. Nur dadurch ist es möglich, später mit relativ geringen Beschichtungsmengen einen gleichmäßigen Silikonfilm hoher Abhäsiv-
- 50 wirkung auf das Trägerpapier aufzubringen. Es ist bisher noch nicht gelungen, Abhäsivpapiere für den technischen Sektor mit definiertem und reproduzierbarem Trennkraftniveau innerhalb der Papiermaschine zu silikonisieren. Lediglich bei geringen Anforderungen an die Abhäsivwirkung, z.B. bei Backtrennpapieren und Sackpapieren mit hydrophoben Eigenschaften wird eine on-line-Silikonisierung vorgenommen. Dabei wird die getrocknete Papierbahn innerhalb der Papiermaschine mittels üblicher Auftragseinrichtungen, wie Leimpresse, Blade o.ä. mit Silikonharzen beschichtet.

Hierzu werden wässrige Silikonsysteme (Emulsionen) verwendet, denen lt. technischer Informationsblätter der Silikonhersteller verschiedene Filmbildner und Verdickungsmittel (z.B. Stärke, Alginate, Caboxymethylcellulose (CMC) oder Polyvinylalkohol (PVA) in geringen Anteilen zugesetzt werden können. Das verwendete Silikonharz bildet dabei immer die Hauptkomponente; da es die Abhäsiwirkung des beschichteten Papiers primär beeinflusst. Den meist 50%igen wässrigen Emulsionen mit Katalysatorzusatz, z.B. auf der Basis von Polydimethylsiloxanen, werden noch Vernetzer, z.B. auf der Basis von Methywasserstoffsiloxanen und oft auch noch Haftmittel (z.B. wasserlösliche reaktive Silanester) sowie "Controlled Release"-Additive zugesetzt.

An bestimmte Klebeblätter, z.B. Teppichklebeblätter, werden geringere Anforderungen an die Abhäsiwirkung gestellt. Es sind auch Verfahren bekannt, bei denen während der Papierherstellung ein Oberflächenauftrag mit dem Ziel erfolgt, die Wasserfestigkeit, Naßfestigkeit oder Hydrophobierung der Papierbahn wesentlich zu verbessern und / oder die Penetrationsneigung von Silikonharzen bei einer späteren (separaten) Beschichtung zu reduzieren. Dabei werden übliche Silikonemulsionen z.B. CMC, PCA und Calciumstearate zugesetzt (SU 1320315 A1) oder Silikonemulsionen definierter Zusammensetzung (DE 2 326 828) evtl. unter Zusatz zusätzlicher Filmbildner ("Papier" (1980), Nr. 11, S. 36-37) verwendet. Vor einer evtl. weiteren (separaten) Silikonbeschichtung wird das so vorbehandelte Rohpapier z.T. noch satiniert. Gegenstand dieser Patente ist stets die Erzielung mehr oder weniger starker Abhäsiereigenschaften der somit (on-line) beschichteten Rohpapiere.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es vorzugsweise, innerhalb der Papiermaschine ein Trennroh papier mit modifizierten Oberflächeneigenschaften herzustellen, die eine bessere Haftung und schnellere Vernetzung bei niedrigerer Temperatur nachfolgender separater Beschichtungen mit üblichen unterschiedlichen Silikonsystemen gestattet.

Dadurch wird ebenfalls eine schnellere Vernetzung bei niedriger Temperatur als bisher eine Erhöhung der bisher üblichen Beschichtungsgeschwindigkeit erreichbar ist. Ein weiterer Vorteil ist die problemlosere Verwendung von gelagerten Silikonsystemen, deren Reaktionsfähigkeit bereits mehr oder weniger beeinträchtigt ist.

Zusätzlich sollte damit eine evtl. Schädigung des Papiers durch zu hohe oder zu lange Temperatureinwirkung, die zu Festigkeitsverlusten des Papiers führt, verhindert oder reduziert werden.

Das Trennroh papier kann dabei maschinenglatt hergestellt werden oder einer nachträglichen Glättung, z.B. in einem Superkalandaer, unterworfen werden, bevor es in einer separaten Beschichtungsanlage silikonisiert wird. Vor allem bei letztgenannten nochsatinierten und damit besonders glatten Trennrohpapieren sollte damit die ideale Möglichkeit eröffnet werden, auch Oberflächen geringer Mikrorauheit mit minimalen Silikonausträgen ohne Verlaufsstörungen und Haftungsschwierigkeiten wirtschaftlich vorteilhaft zu beschichten. Silikon einsparungen durch dünnere Beschichtungen bei gleichzeitiger Sicherung der gewünschten (meist niedrigen) Trennkräfte waren bisher nur bei Verwendung von Kunststoffolien möglich, die aber wiederum den Nachteil einer geringeren thermischen Beanspruchbarkeit aufweisen. Ein weiterer Vorteil der angestrebten Oberflächenmodifizierung von Trennrohpapieren sollte die weitgehende Unterdrückung des negativen Einflusses von inhibierend wirkenden Papierbestandteilen (Katalysatorgifte) auf die Silikonvernetzung sein.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Verfahrensmaßnahmen und Stoffe.

Erfindungsgemäß wird die angestrebte Oberflächenmodifikation von Trennrohpapieren durch Silikonzusätze völlig anderer chemischer Struktur und Eigenschaften als die angeführten wässrigen Silikonsysteme (Emulsionen) zur üblichen Imprägnier- oder Oberflächenlösung, die in der Papiermaschine auf die nahezu trockene Papierbahn mit einem Festfeuchtgehalt von 2 bis 12% mit üblichen Auftragsvorrichtungen aufgebracht werden, erreicht. Als übliche Auftragsvorrichtungen zur Oberflächenveredelung von Trennrohpapieren sind Walzen- und Rakelauftragswerke oder Tauchimprägnier Vorrichtungen bekannt.

Die Silikonzusätze stellen Silikonverbindungen aus den zwei Hauptgruppen

- A Organosilane und
 - B Organo polysiloxane
- dar.

Die Organopolysiloxane der Hauptgruppe B weisen mindestens 3 Silizium-gebundene Wasserstoffatome je Molekül auf und sind beispielsweise Mischpolymerisate aus:

Dimethylhydrogensiloxan-, Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxaneinheiten, hydrogensiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Diphenylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus

Methylhydrogensiloxan-, Dimethylhydrogensiloxan- und Diphenylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Phenylmethylsiloxan-, Trimethylsiloxan und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogeneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan-, Diphenylsiloxan- und Trimethylsiloxan und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten und
 5 Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan, Trimethylsiloxan; Phenylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und /oder Phenylmethylsiloxaneinheiten.

Vorzugsweise sind jedoch in den Organopolysiloxanen alle nicht durch Wasserstoff und Siloxansauerstoffatome abge sättigten Siliziumvalenzen durch Methylreste abgesättigt. Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxanen dieser Art sind allgemein bekannt.

10 Die für die Anwendungszwecke der Erfindung eingesetzten Organopolysiloxane sind in Wasser emulgiert. Dabei können alle für das Emulgieren von Organopolysiloxanen in Wasser bekannten Arbeitsweisen und Dispergiermittel angewandt werden.

Die der Hauptgruppe A zugeordneten Organsilane, die erfindungsgemäß ebenfalls eingesetzt werden, umfassen sowohl organofunktionelle Alkoxysilane als auch Alkylalkoxysilane. Als Beispiele für organofunktionelle Silane seien genannt:

15 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-triethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyldiethoxysilan, 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Amino-propyl-tris (2-methoxyethoxy-ethoxy) silan, 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-triethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan, 3 Mercaptopropylmethyl-dimethoxysilan, 3-Chlorpropyl-triethoxysilan, 3-Chlorpropyl-trimethoxysilan, 3-Chlorpropyl-emthyl-dimethoxysilan, -Chlormethyldimethyl-methoxysilan,
 20 Vinyltriethoxysilan-Vinyltrimetoxysilan und Vinylmethyldimethoxysilan.

Als typische Vertreter für die Älkysilane werden folgende Verbindungen bezeichnet:

Methyltrimethoxysilan, Methytriethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Propylmethyldimethoxysilan, Propylmethyldiethoxysilan, Iso-Butyltrimethoxysilan und Butyltrimethoxysilan.
 25

Es ist bekannt, daß Organsilane die Fähigkeit besitzen, so wohl mit einem anorganischen Untergrund als auch mit organischen Polymeren unter Ausbildung fester Bindungen zu reagieren. Das ist bedingt durch den Aufbau des Silanmoleküls, das Alkoxygruppen besitzt, die nach erfolgter Hydrolyse mit den aktiven Stellen des anorganischen Materials reagieren können. Außerdem besitzen Silane eine funktionelle Gruppe, die über eine Kohlenstoffkette fest an das Siliziumatom gebunden ist. Diese Gruppe kann mit geeigneten Harzen chemische Reaktionen eingehen.
 30

Die genannten Silikonverbindungen können allein oder in Kombination üblichen Imprägnier- oder Oberflächenleimzusammensetzungen für Trennrohpapiere, die meist aus den Filmbildnern Alginat, Stärke, CMC, PVA oder anderen Polymerlösungen sowie Polymerdispersionen (Latizes) unterschied licher chemischer Struktur bestehen, anteilig zugesetzt werden.
 35

Die Silikonverbindungen werden lediglich in Anteilen bis zu 15% (fest gerechnet) der üblichen Oberflächenpräparation zugesetzt, um keine unerwünschten Nebenwirkungen, wie z.B. abhäsive Eigenschaften, dem Papier zu verleihen. Außerdem stellen diese Silikonzusätze einen zusätzlichen Kostenfaktor dar.

40 Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung erläutern. In den folgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Prozentsätzen und Teilen jeweils auf das Gewicht (fest gerechnet).

Beispiel 1

45

Herstellung der Beschichtungsmasse für die Oberflächenmodifikation

50

a. In einen Glasbehälter mit 500 g Wasser wurden 50 g eines vollverseiften Polyvinylalkoholproduktes gegeben. Die pH-Wert-Einstellung der Suspension erfolgte mit Schwefelsäure auf 4,0, wonach die Mischung in einem Wasserbad auf 90 °C aufgewärmt wurde. Die Kochzeit der Polyvinylalkohol (PVA)-Suspension betrug 20 min , wobei sich das PVA-Granulat völlig im Wasser löste. Nach dem Kochvorgang wurden in die PVA-Lösung 5 g 3-Amino-propyl-triethoxysilan mit Hilfe eines Rührwerkes eingerührt, wonach
 55 die Mischung eine Stunde bei 60 °C stehen gelassen wurde. Bei Bedarf erfolgte eine Korrektur des pH-Wertes auf 4,0 mit Schwefelsäure nach der Silanzugabe. Die in dieser Weise aufbereitete Mischung wurde später mit einer Laborleimpresse auf ein unsatiniertes Trennrohpapier (Silikonrohpapier) mit einem Flächen-

gewicht von 66g/m² aufgetragen. Das Auftragsgewicht lag bei etwa 1,5 g/m². Vor dem Auftragen wurde die Oberflächenpräparation mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 5% verdünnt. Das unbehandelte Rohpapier wies eine Luftdurchlässigkeit nach Schopper von 62 cm³/min und einen Leimungsgrad nach Cobb-Unger von 50 g/m² auf.

5 Nach erfolgter Trocknung und Wiederbefeuchtung wurde das damit oberflächenbeschichtete Papier in einem Zweiwalzen-Laborkalender satiniert. Der Liniendruck betrug dabei 4000 dN/cm. Die Stahlwalze wies eine Oberflächentemperatur von 100 °C auf.

b. Das so erhaltene Papier wurde in einem Laborverfahren silikonisiert. Die Silikonisierung erfolgte mit einem Rakelauftragsgerät des Typs KCC 302, das mit Hilfe verschiedener drahtumwickelter Metallstäbe 10 das jeweilige Silikon mit konstanter Geschwindigkeit auf die Papierbogen aufträgt.

Für die Silikonbeschichtung wurde ein herkömmliches lösungsmittelfreies Polysiloxansystem mit folgender Zusammensetzung eingesetzt.

15 100 Teile Si-Dehäsiv 920 der Fa.
"Wacker Chemie GmbH" basispologener
Silikone, lösungsmittelfrei
20 80 Teile Testbenzin
(Siedebereich 60-80°C)
25 2,5 Teile Vernetzer für das Silikon
1,0 Teile Katalysator für Silikon

Die Silikonauftragsmenge betrug etwa 1 g/m² (fest gerechnet).

30 Zur Vernetzung der aufgetragenen Silikonschicht wurde das beschichtete Papier in einem bei 150 °C betriebenen Umluftofen auf ein Metallsieb gelegt.

Die Vernetzungszeit wurde unterschiedlich eingestellt, um den Einfluß der Silane auf den Vernetzungs- und Verankerungsvorgang zu verfolgen. In der nachstehenden Tabelle 1 sind nur die kürzesten Vernetzungszeiten aufgezeichnet, bei denen noch eine völlige Aushärtung und Verankerung der Silikonschicht 35 gewährleistet ist. Die bei verschiedenen Zeiten gehärteten Papiermuster wurden sofort einem Rubbeltest unterworfen, wobei mit dem Finger 8-10 mal über den Silikonfilm gerieben wird. Der Druck wird so gewählt, daß sich die Fingerspitze beim Reiben deutlich erwärmt. Eine Störung in der Silikonbeschichtung zeigt sich in Form von abgeriebenen Wülsten ("rub off") und als matte Stelle ("smear"), wenn man den Papierbogen unter dem Schräglicht betrachtet.

40 Als Vergleichspapier (Nullprobe), d.h. ein Papier ohne Silanzusatz, wurde ein Papier eingesetzt, das ebenfalls die oben beschriebenen Behandlungsstufen durchlaufen hatte, aber keinen Zusatz der im Teil a) erwähnten Organsilane in der PVA enthielt.

45 Beispiel 2

Die Arbeitsweise des Beispiels 1 wurde mit einer Ausnahme wiederholt, lediglich der pH-Wert der PVA-Mischung wurde mit Ammoniak auf 9,5 eingestellt. Die Mindestvernetzungszeit dieses so hergestellten 50 Papiers ist aus der Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 3

55 Die Arbeitsweise des Beispiels 1 wurde wiederholt, aber statt 5 g 3-Aminopropyltriethoxysilan in die PVA-Lösung wurden 5 g N-Aminoethy-3-aminopropyl-trimethoxysilan zugegeben. Die kürzeste Vernetzungszeit eines so beschichteten Papiers ist in der nachstehenden Tabelle 1 ausgewiesen.

Beispiel 4

Die Arbeitsweise des Beispiels 3 wurde wiederholt, lediglich der pH-Wert der PVA-Mischung wurde
 5 diesmal mit Ammoniak auf 9,5 angehoben. Das Ergebnis des Vernetzungstests ist der Tabelle 1 zu
 entnehmen.

Beispiel 5

10

Die Arbeitsweise des Beispiels 1 wurde wiederholt. Statt 5 g 3-Aminopropyl-triethoxysilan zur PVA-
 Lösung wurden aber 5 g einer Mischung aus Vinyltriacetoxysilan und Triethoxyepoxyfunktionellem Silan
 zugegeben. Die kürzeste Vernetzungszeit bei mit einem solchen Strich versehenen Papier ist aus der
 15 Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 6

20

Die Arbeitsweise des Beispiels 5 wurde wiederholt, der pH-Wert der PVA-Mischung aber mit Ammoniak
 auf 9,5 angehoben. Das Ergebnis des Vernetzungstests ist in der nachstehenden Tabelle aufgezeichnet.

Tabelle 1

25

30

35

Beispiel	Menge, bezogen auf PVA	pH-Wert	kürzeste Vernetzungszeit in s. bei der eine völlige Aushärtung gegeben ist
1	10 %	4,0	13
2	10 %	9,5	5
3	10 %	4,0	4
4	10 %	9,5	4
5	10 %	4,0	5
6	10 %	9,5	18
Nullprobe 1		4,0	20
Nullprobe 2		9,5	20

40

Durch den erfindungsgemäßen Zusatz der aufgeführten Organosilane zur Modifizierung der Papieroberflä-
 che wurde gegenüber den Nullproben (ohne Silikonzusatz) die Vernetzungszeit für die nachfolgende
 Silikonbeschichtung um 10 bis 80% reduziert.

45

Beispiel 7

Es wurde oberflächengeleimtes Rohpapier mit Silanzusätzen auf einer Papiermaschine hergestellt. Die
 50 Papiermaschine wies eine Breite von ca. 2,20 m auf und erreichte bei dem Versuch eine Geschwindigkeit
 von ca. 410 m/min. Der silanhaltige Oberflächenauftrag wurde in einer Leimpresse, einem Zweivalzenauf-
 tragswerk, auf die Bahn aufgetragen. Das Papier bestand aus je 50% aus vollgebleichtem Langfaserzellstoff
 und Kurzfaserzellstoff. Es wurden keine Füllstoffe zugesetzt. Das Flächengewicht des auf diese Weise
 produzierten Papiers lag bei 67 g/m². Als Organosilankomponente wurde 3-Aminopropyl-triethoxysilan
 55 eingesetzt. Dieses hatte einen Wirkstoffgehalt von 40%. Die Oberflächenpräparation, die in der Leimpresse
 der Papiermaschine auf das Rohpapier aufgetragen wurde, hatte folgende Zusammensetzung:

100	Teile PVA
10	Teile CMC
28	Teile Aminosilan (HW), handelsüblich.

5

Der pH-Wert dieser Mischung wurde mit Ammoniak auf 9,7 gehoben. Dieses so oberflächenveredelte Papier wurde zusätzlich in einem 16-Walzen-Superkalander bei einem Druck von 330 kN/m und einer Geschwindigkeit von 300 m/min satiniert.

10

Beispiel 8

Nach dem im Beispiel 7 beschriebenen Herstellungsverfahren, jedoch mit einer anderen Oberflächenrezeptur, wurde der Versuch wiederholt. In diesem Fall wurde Organosilan eingesetzt. Die hierbei verwendete Strichrezeptur wies folgende Zusammensetzung auf:

20

100	Teile PVA
10	Teile CMC
11	Teile Silanmischung gemäß Beisp. 5

Der pH-Wert dieser Mischung wurde mit Schwefelsäure auf 4,0 eingestellt.

Beispiel 9

30

Die gemäß der Beispiele 7 und 8 hergestellten Papiere wurden mit einer Breite von 1 m auf einer Beschichtungsanlage des Typs Revo 303 A von der Maschinenfabrik Kroenert/Hamburg silikonisiert. Diese Rechnikumsanlage ist für eine Höchstgeschwindigkeit von 200 m/min ausgelegt. Die beiden oberflächenveredelten Versuchspapiere wurden zusammen mit einem Papierprodukt, das ebenfalls nach dem in den Beispielen 7 und 8 beschriebenen Verfahren hergestellt worden war, aber kein Organosilan im Strich enthielt (Null-Probe), mit einem Silikonsystem auf Lösungsmittelbasis folgender Zusammensetzung beschichtet:

40

80	Teile Testbenzin
15	Teile Si-Dehäsiv 930
0,5	Teile Vernetzer V 93
0,05	Teile Katalysator OL

45

Der Feststoffgehalt dieser Beschichtungsmasse betrug 5% und die Viskosität nach Ford-Becher lag bei 12 s. Das Silikon wurde auf die Papierbahn mittels einer Rasterwalze (40 Raster pro cm) aufgetragen. Die Lufttemperatur im Schwebetrockner war auf 190 °C eingestellt.

Der Grad der Aushärtung wurde sofort nach der Silikonisierung direkt an den beschichteten Rollen mit dem in Beispiel 1 beschriebenen Fingerabriebtest und mit Hilfe von Klebeband Tesa 104 bestimmt. In dieser Versuchsreihe wurde die Bahngeschwindigkeit variiert, während die Trocknungstemperatur bei 190 °C konstant blieb.

55

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 2 zusammengestellt:

Tabelle 2

Papiersorte	Silikonaufrag g/m	max. Geschwindigkeit m/min	Trennkraft, mN.cm			
			nach 20 h		nach 4 Wochen	
			K-7476	A-8475	K-7476	A-7475
Nullprobe	0,4	150	303	74	210	103
Papier aus dem Beispiel 7	0,4	163	308	69	244	72
Papier aus dem Beispiel 8	0,4	165	281	63	197	60

Die Beschichtungsgeschwindigkeit konnte im Vergleich zur Null-Probe um Ca. 10% bei etwa gleichem Niveau der Trennkraft nach Silikonisierung erhöht werden.

Die Trennkraften wurden nach der FINAT-Testmethode Nr.10(FTM 10) gemessen. Als Klebänder wurden ein Kautschukklebeband K-7476 und ein Akrylatklebeband A-7475 verwendet. Die Messungen erfolgten in einem Zugprüfgerät, indem das Klebeband von dem mit Silikon beschichteten Versuchspapier unter einem Winkel von 180° und einer Klemmengeschwindigkeit von 300 mm/min abgeschält wurde. Die Silikonaufragsmengen wurden mittels Röntgenfluoreszenz-Messungen ermittelt.

Beispiel 10

Die gemäß der Beispiele 7 und 8 hergestellten Versuchspapiere wurden ebenfalls auf der oben genannten Beschichtungsanlage mit Silikonsystemen auf lösungsmittelfreier Basis beschichtet. Hierzu wurde ein Vier-Walzen-Auftragswerk benutzt. Da schon mit dem Vergleichspapier (Null-Probe) die maximale Geschwindigkeit der Anlage von 200 m/min erreicht wurde, wurde in dieser Versuchsreihe stattdessen nach der Mindesttemperatur für eine völlige Aushärtung der Silikonbeschichtung bei einer konstanten Höchstgeschwindigkeit von 200 m/min gesucht.

Für die Papierbeschichtung wurde folgendes Silikonsystem eingesetzt:

100	Teile Wacker Si-Dehäxiv 920
2,5	Teile Vernetzer VP 1524
1,0	Teile Katalysator OL

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind aus Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

Papiersorte	Silikonaufrag g/m	Mindesttemp. °C für Aushärtung	Trennkraft, mN.cm			
			nach 20 h		nach 4 Wochen	
			K-7476	A-7475	K-7476	A-7475
Nullprobe	1,4	150	196	38	164	35
Papier des Beispiels 7	1,5	145	205	35	187	36
Papier des Beispiels 8	1,5	138	193	32	174	33

Bei vergleichbarem Trennkraftniveau konnte die Mindesttemperatur für die Aushärtung der Silikonbeschichtungen um ca. 5 bis 10% reduziert werden.

Die Silikonaufragsmengen und Trennkraftwerte wurden wie im Beispiel 9 bestimmt.

Beispiel 11

Die Arbeitsweise des Beispiels 10 wurde wiederholt. Für die Silikonbeschichtung wurde jedoch ein anderes System, ebenfalls auf lösungsmittelfreier Basis, eingesetzt. Die Beschichtungsmasse hatte folgende Zusammensetzung:

100	Teile Silcolease 8000 (ICI) Basispolymersilikon der Fa. ICI
2	Teile Silicone Crosslinker 95 A
2	Teile Silicone Crosslinker 96 A
4	Teile Catalyst 95 B.

Die Silikonisierung der drei Versuchspapiere erfolgte bei einer Geschwindigkeit von 200 m/min, wobei wiederum die Mindesttemperatur bei der Konvektionstrocknung für eine vollständige Aushärtung der Silikonfilme gesucht wurde. Die Ergebnisse sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4

Papiersorte	Silikonaufrag g/m	Mindesttemp. °C für Aushärtung	Trennkraft, mN/cm			
			nach 20 h		nach 4 Wochen	
			K-7476	A-7475	K-7476	A-7475
Nullprobe	1,4	150	192	34	174	43
Papier des Beispiels 7	1,5	135	189	37	170	39
Papier des Beispiels 8	1,6	140	192	47	168	45

Bei etwa vergleichbarem Trennkraftniveau konnte wiederum die Mindesttemperatur für die Aushärtung der Silikonbeschichtungen um ca. 5 bis 10% gesenkt werden.

Die Trennkraftwerte und die Silikonaufragsmengen wurden wie in Beispiel 9 bestimmt.

Beispiel 12

Die Arbeitsweise der Beispiele 10 und 11 wurde wiederholt. Für die lösungsmittelfreie Silikonisierung wurde folgendes Beschichtungssystem verwendet:

100	Teile Basispolymer Silikon Rhodorsil 11347 der Fa. Rhone-Poulanc
3	Teile Katalysator 11091 für das Basispolymer.

Die Beschichtung der Versuchspapiere wurde bei einer Geschwindigkeit von 200 m/min durchgeführt. Es wurden wiederum die niedrigsten Aushärtungstemperaturen ermittelt, wie aus der Tabelle 5 hervorgeht. Die Bestimmung der Trennkraftwerte und der Silikonaufragsmengen erfolgte gemäß Beispiel 9.

Tabelle 5

Papiersorte	Silikonaustrag g/m	Mindesttemp. °C für Aushärtung	Trennkraft, mN/cm			
			nach 20 h		nach 4 Wochen	
			K-7476	A-7475	K-7476	A-7475
Null-Probe	2,0	150	152	225	140	246
Papier des Beispiels 7	2,0	135	151	297	143	239
Papier des Beispiels 8	2,1	135	144	253	160	213

- Wie die Beispiele 1 bis 12 zeigten, wird durch den erfindungsgemäßen Zusatz verschiedener Organosilane in Anteilen von ca. 10 - 15% (fest gerechnet) zu üblichen Oberflächenpräparationen für Trennrohpapiere eine Verbesserung der Haftung und eine Beschleunigung der Vernetzungszeit für nachfolgende Beschichtungen von lösungsmittelhaltigen oder lösungsmittelfreien additionsvernetzenden Silikonsystemen erreicht. Bei ausreichender Verankerung des Silikonfilms auf der Papieroberfläche sind dadurch meßbare Steigerungen in der Beschichtungsgeschwindigkeit und/oder Reduzierungen in der Mindesttemperatur für die Silikonahärtung zu verzeichnen. Inhibierende Effekte durch das Rohpapier tragen in keinem Fall auf. Das Trennkraftniveau der Silikonbeschichtungen wurde durch die Zusätze von Organosilanen zur Oberflächenpräparation der Trennrohpapiere nicht oder nur geringfügig verändert.
- Ähnliche Effekte wurden ebenfalls bei einer nachfolgenden Beschichtung derart oberflächenveredelter Trennrohpapiere mit wässrigen Silikonsystemen festgestellt.
- Bei Verwendung von kaltvernetzenden Silikonsystemen (UV-bzw. Elektronenstrahl-vernetzende Systeme) sind ähnliche Effekte ebenfalls nicht auszuschließen.
- Dagegen sind bei kondensationsvernetzenden Silikonsystemen (thermische Vernetzung) keine Verbesserung in Haftung und/oder Vernetzung von Silikonfilmen zu erwarten.

B Organopolysiloxane (mindestens 3 Silizium-gebundene Wasserstoffatome je Molekül aufweisend)

Beispiel 13

Zu einer Mischung aus 22 g Polyvinylalkohol und 3 Carboxymethylcellulose in 475 g Wasser, die nach den in Beispiel 1 beschriebenen Methoden für die Aufbereitung und das Kochen der oben genannten Polymere behandelt wurden, wurden unter Rühren 3,5 g von mindestens 3 Si-gebundenen Wasserstoffatomen je Molekül aufweisenden Organopolysiloxan in Form einer Emulsion (Feststoffgehalt: 35%), zugegeben. Der pH-Wert dieser Mischung wurde mit Schwefelsäure auf 4,0 eingestellt. Die in dieser Weise hergestellte Dispersion wurde mit einer Laborleimpresse auf ein unsatiniertes Silikonrohpapier mit einem Flächengewicht von 66 g/m aufgetragen.

Das Auftragsgewicht lag bei etwa 1,5 g/m (fest gerechnet). Das ungestrichene Rohpapier wies eine Luftdurchlässigkeit nach Schopper von 62 cm/min und einen Leimungsgrad nach Cobb-Unger von 50 g/m auf.

Nach erfolgter Trocknung und Wiederbefeuchtung wurde das damit oberflächenbehandelte Papier in einem Laborkalender satiniert. Der Liniendruck betrug dabei 4000 dN. Die Oberflächentemperatur der Stahlwalze betrug 100 °C.

Die Weiterbehandlung des Versuchspapiers erfolgte so, wie im Teil b) des Beispiels 1 beschrieben. Die Ergebnisse des Vernetzungstests sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Beispiel 14

Die Arbeitsweise des Beispiels 13 wurde wiederholt. Nach Zugabe der Organoprobysiloxan-Emulsion stellte sich ein pH-Wert von 5,5 ein. Die Ergebnisse des Vernetzungstests sind aus der nachfolgenden Tabelle 6 zu entnehmen.

5

Beispiel 15

Die Arbeitsweise des Beispiels 13 wurde wiederholt, aber anstelle einer Beschichtung des Versuchspapiers mit dem in Teil b) des Beispiels 1 beschriebenen lösungsmittelfreien Silikonsystem wurde ein lösungsmittelhaltiges System mit folgender Zusammensetzung gewählt:

15

74	Teile Testbenzin
20	Teile Silcolease 7420 (ICI) Basissiloxan
0,2	Teile Crosslinking Agent 91 A Vernetzer
0,8	Teile Catalyst 90 B

Die Silikonisierung erfolgte analog Beispiel 1, Teil b) mit einem Laborraketengerät, wobei der Silikonantrag wiederum etwa 1 g/m (fest gerechnet) betrug. Die ermittelten kürzesten Vernetzungszeiten sind der Tabelle 5 zu entnehmen.

25

Beispiel 16

Die Arbeitsweise des Beispiels 14 wurde wiederholt. Die Laborsilikonisierung erfolgte jedoch mit dem in Beispiel 15 beschriebenen lösungsmittelhaltigen Silikonsystem. Die minimal erforderlichen Vernetzungszeiten sind der Tabelle 6 zu entnehmen.

30

Beispiel 17

35

Die Arbeitsweise des Beispiels 13 wurde wiederholt. Zu der Lösung aus 22 g Polyvinylalkohol und 3 g Carboxymethylcellulose in 475 g Wasser wurden jedoch unter Rühren statt 3,5 diesmal 7 g der Organoprobysiloxan-Emulsion zugegeben. Der pH-Wert dieser Mischung wurde wiederum mit Schwefelsäure auf 4,0 eingestellt. Die weitere Verarbeitung entsprach der in Beispiel 13 beschriebenen Arbeitsweise. Die Ergebnisse des Vernetzungstests sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

40

Beispiel 18

45

Die Arbeitsweise des Beispiels 17 wurde wiederholt, der pH-Wert der Strichmischung jedoch auf 5,5 eingestellt. Die Ergebnisse der Vernetzungsprüfung gehen aus der Tabelle 6 hervor.

50

Beispiel 19

Die Arbeitsweise des Beispiels 17 wurde wiederholt. Das Versuchspapier wurde jedoch mit einem lösungsmittelhaltigen Silikonsystem der Firma ICI beschichtet. Die Zusammensetzung dieser Beschichtungsmasse ist bereits in Beispiel 15 beschrieben worden. Die Ergebnisse der Vernetzungsprüfung sind in der Tabelle 6 dargestellt.

55

Beispiel 20

Die Arbeitsweise des Beispiels 18 wurde wiederholt. Die Laborsilikonisierung erfolgte jedoch mit dem in
 5 Beispiel 15 beschriebenen Lösungsmittelhaltigen Silikonsystem. Die erforderlichen kürzesten Vernetzungs-
 zeiten sind der Tabelle 6 zu entnehmen.

Beispiele 21 - 24

10

Als Vergleich (Nullprobe) wurden Papierproben herangezogen, die mit einer Mischung, bestehend aus
 22 g Polyvinylalkohol und 3 g Carbosymethylcellulose in 475 g Wasser, aber ohne jegliche Zugabe von
 Organoprobysiloxan-Emulsion, oberflächenveredelt worden waren. Die pH-Werte dieser Oberflächenpräpa-
 15 rationen wurden sowohl auf 4,0 als auch auf 5,5 eingestellt. Die Laborsilikonisierung erfolgte mit den im Teil
 b) des Beispiels 1 und im Beispiel 15 beschriebenen Silikonsystemen. Die erforderliche minimale Vernet-
 zungszeit ist aus der Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6

20

Versuchspapier	pH-Wert der Oberflächenpräparation		minimal erforderliche Vernetzungszeit,s (150 °C)	
	4,0	5,5	LF*	LH*
1.Beispiel 13	X		8	
2.Beispiel 14		X	12	
3.Beispiel 15	X			15
4.Beispiel 16		X		18
5.Beispiel 17	X		5	
6.Beispiel 18		X	8	
7.Beispiel 19	X			15
8.Beispiel 20		X		18
9.Nullprobe 1 als Vergleich (Beisp.21-22)	X		10	20
10.Nullprobe 2 als Vergleich (Beisp.23-24)		X	15	20

35

* LF = Lösungsmittelfreies Silikonsystem) jeweils ca.

LH = Lösungsmittelhaltiges Silikonsystem) 1 g/m (fest) Silikonantrag.

40

Ansprüche

45 1. Verfahren zur Oberflächenmodifikation von Trennrohpapieren durch Auftragung einer Beschichtungs-
 masse, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Papierbahn eine Suspension aus filmbildenden Substanzen
 aufgetragen wird, die bis zu 20 % (fest gerechnet) Silikonverbindungen aus den beiden Hauptgruppen

A) Organosilane und/oder

B) Organopolysiloxane

50 die mindestens drei Silizium gebundene Wasserstoffatome aufweisen, enthält.

2.Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Auftragung der Beschichtungsmasse in
 der Papiermaschine erfolgt.

3.Verfahren nach Anspruch 1 + 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Organosilanen um
 sowohl organofunktionelle Alkoxysilane, wie z.B. 3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-
 55 aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-triethoxysilan, 3-Aminopropylmethyl-di-ethoxysilan, 3-
 Aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Amino-propyl-tris (2-methoxy-ethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyl-trimethox-
 ysilan, 3-Mercaptopropyl-triethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-methyl-dime-
 thoxysilan, 3-Chlorpropyl-triethoxysilan, 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, 3-Chlorpropyl-methyldimethoxysilan,

α -chloromethyl-dimethyl-methoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan und Vinylmethyldimethoxysilan als auch um Alkylalkoxysilane, wie z.B. Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Propylmethyldimethoxysilan, Propylmethyldiethoxysilan, Iso-Butyltrimethoxysilan und Butyltrimethoxysilan handeln kann.

5 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Organosiloxane mindestens 3 Silizium-gebundene Wasserstoffatome je Molekül aufweisen und es sich um Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylhydrogensiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Diphenylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan- Dimethylhydrogensiloxan- und Diphenylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Phenylmethyilsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan-, Diphenylsiloxan- und Trimethylsiloxan und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten und Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan, Trimethylsiloxan; Phenylmethyilsiloxaneinheiten

10 sate aus Methylhydrogensiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Diphenylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan- Dimethylhydrogensiloxan- und Diphenylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Phenylmethyilsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan-, Diphenylsiloxan- und Trimethylsiloxan und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten und Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan, Trimethylsiloxan; Phenylmethyilsiloxaneinheiten

15 handelt, wobei vorzugsweise alle nicht durch Wasserstoff und Siloxansauerstoffatome abgesättigten Siliziumvalenzen durch Methylreste abgesättigt sind.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Silikonverbindungen in Anteilen von 1 bis 25 % (fest gerechnet), vorzugsweise in Anteilen von 3 bis 15 % Oberflächenpräparationen aus filmbildenden Substanzen für Trennrohpapiere wie z.B. Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Stärkederivate, Alginat, oder Polymerdispersionen (Latices) allein oder in Kombination und in einem pH-Bereich von 2 bis 11, vorzugsweise 4 bis 9,5 zugesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberflächenauftrag mittels Auftragsaggregaten, basierend z.B. auf dem Walzen- (z.B. Leimpresse) oder Rakel- (z.B. Blade) Prinzip, auf eine bereits gebildete Papierbahn mit einem Restfeuchtegehalt zwischen 1 und 14 %, vorzugsweise 2 bis 8 % erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberflächenstrich zusätzlich ein Weißpigment enthält, z.B. Calciumcarbonat, Kaolin, Talcum, Titandioxid und dergleichen.

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 9499

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	FR-A-1 556 008 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD) * Zusammenfassung * ---	1	D 21 H 19/32 D 21 H 19/62
X	EP-A-0 169 098 (RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUE) * Insgesamt * ---	1,4,5,6	
X	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, Band 53, Nr. 10, April 1983, Seite 1193, Zusammenfassung Nr. 11065, Appleton, Wisconsin, US; & SU-A-968 130 (V.N. GRITSULYAK et al.) 23-10-1982 * Insgesamt * -----	1,3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 21 H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 02-02-1990	Prüfer SONGY O.M.-L.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	